

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Rui SAITO, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: RADIATION-RESISTANT ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE PRODUCT USING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2000-309665	October 10, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1036 U.S. PTO  
09/963425  
09/27/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。 #2

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年10月10日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-309665

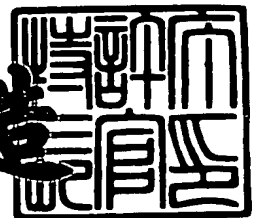
出 願 人  
Applicant(s):

リンテック株式会社

2001年 7月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3064145

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00-0536

【提出日】 平成12年10月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09J123/00

【発明の名称】 耐放射線性粘着剤及びこれを用いた粘着製品

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県北足立郡伊奈町小室 6 9.5 2 番地

    【氏名】 齋藤 累

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県浦和市辻 7 - 7 - 3    リンテック株式会社    浦和  
    第 2 寮 5 0 2 号

    【氏名】 鈴木 栄次

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市菱沼 2 - 2 - 2

    【氏名】 岡部 秀晃

【特許出願人】

    【識別番号】 000102980

    【氏名又は名称】 リンテック株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100091096

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 平木 祐輔

【選任した代理人】

    【識別番号】 100096183

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石井 貞次

【選任した代理人】

【識別番号】 100101904

【弁理士】

【氏名又は名称】 島村 直己

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015244

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9805141

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐放射線性粘着剤及びこれを用いた粘着製品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐放射線剤を配合してなる耐放射線性アクリル系粘着剤。

【請求項 2】 耐放射線剤の配合量（固形分）が、アクリル系粘着剤のアクリル系重合体（固形分）100重量部に対して、5～100重量部である請求項1記載の耐放射線性アクリル系粘着剤。

【請求項 3】 請求項1又は2記載の耐放射線性アクリル系粘着剤を用いた耐放射線性粘着製品。

【請求項 4】 J I S Z 0 2 3 7 に準拠して測定した電子線60kGy照射後の粘着力が照射前の粘着力に比し、80～100%である請求項3記載の耐放射線性アクリル系粘着剤を用いた耐放射線性粘着製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐放射線性粘着剤、特に放射線滅菌法（ $\gamma$ 線、電子線）で滅菌される絆創膏、手術用ドレープや医療器具の包装材などの医療用粘着製品に用いるに適した耐放射線性粘着剤及びこれを用いた耐放射線性粘着製品に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、医療用具においてはエチレンオキサイドガスによる滅菌方法が主流である。しかしながら、この方法は残留ガスの問題等により、近年放射線滅菌法（ $\gamma$ 線、電子線）へと移行されつつある。放射線滅菌を行うと、アクリル系粘着剤を用いた絆創膏や手術用ドレープでは、設定した粘着力より低くなったり、また、医療用具に貼付された粘着ラベルでは、粘着ラベルが剥がれ易くなるなど、アクリル系粘着剤を用いた粘着製品が、放射線照射前の粘着力に比べ、放射線照射後では粘着力が低下してしまうという問題が出てきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、放射線による粘着力の低下が少ないアクリル系粘着剤及びこれを用いた粘着製品を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、以下の発明を包含する。

- (1) 耐放射線剤を配合してなる耐放射線性アクリル系粘着剤。
- (2) 耐放射線剤の配合量（固形分）が、アクリル系粘着剤のアクリル系重合体（固形分）100重量部に対して、5～100重量部である前記（1）に記載の耐放射線性アクリル系粘着剤。
- (3) 前記（1）又は（2）に記載の耐放射線性アクリル系粘着剤を用いた耐放射線性粘着製品。
- (4) J I S Z 0 2 3 7 に準拠して測定した電子線 6 0 k G y 照射後の粘着力が照射前の粘着力に比し、80～100%である前記（3）に記載の耐放射線性アクリル系粘着剤を用いた耐放射線性粘着製品。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる耐放射線剤とは、放射線照射に伴う（架橋密度の増加による）粘着力の低下を補うことができるアクリル系粘着剤と相溶する化合物をいう。

耐放射線剤としては、例えばロジン、ロジン誘導体（例えば、水素化ロジン、不均化ロジン、重合ロジン等の変性ロジン、及びこれらの変性ロジンエステル）、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水素化テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、水素化石油樹脂、アルキルフェノール樹脂などが挙げられる。

耐放射線剤の配合量（固形分）は、アクリル系粘着剤のアクリル系重合体（固形分）100重量部に対して、通常5～100重量部、好ましくは10～80重量部である。

【 0 0 0 6 】

本発明においてアクリル系重合体の原料単量体の主成分として用いられる（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、特に制限はないが、通常、エステル

基を構成するアルキル基が炭素数 1 ～ 1 8 のアルキル基である各種のアクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルを使用でき、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸イソオクチル等を挙げることができる。

## 【 0 0 0 7 】

本発明において、アクリル系重合体を構成する単量体としては、前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルを単独で又は 2 種以上組み合わせて用いてもよいし、更に共重合可能な他の単量体を併用してもよい。共重合可能な他の単量体としては、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、N - ビニルピロリドン等のアクリル系粘着剤の改質用単量体として知られる各種の単量体をいずれも使用可能である。

## 【 0 0 0 8 】

これらの単量体の重合は、溶液重合、エマルジョン重合、塊状重合等の通常の重合方法によって行われる。重合の反応温度は、通常 5 0 ～ 8 5 ℃、好ましくは 6 0 ～ 8 0 ℃である。

溶液重合を行う場合には、アセトン、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、ヘキサン、ヘプタン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の溶媒中で、固形分濃度通常 0 . 5 ～ 6 . 0 重量%、好ましくは 5 ～ 5 0 重量%で、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド等の重合開始剤を用いて行われる。

重合開始剤の配合量（固形分）は、アクリル系重合体（固形分） 1 0 0 重量部に対して、通常 0 . 0 5 ～ 1 重量部である。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の耐放射線性アクリル系粘着剤には、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート等のイソシアナート化合物； 1 , 3 - ビス（N ,

N-ジグリシジルアミノメチル)トルエン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等のエポキシ化合物; トリスエチルアセトアセテートアルミニウム、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等の金属キレート化合物; N, N'-トルエン-2, 4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)トリエチレンメラミン、ヘキサメチレンジエチレン尿素等のイミン化合物などの架橋剤(硬化剤)を添加することもできる。

#### 【0010】

架橋剤の配合量(固形分)は、アクリル系重合体(固形分)100重量部に対して、通常0.05~5重量部、好ましくは0.1~3重量部である。

本発明の耐放射線性アクリル系粘着剤には、必要に応じて、プロセスオイル、ポリイソブチレン、ポリブテン等の軟化剤; 酸化チタン、酸化亜鉛、メタケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等の充填剤; デンプン、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール等の保水機能付与剤; 流動パラフィンなどを配合することができる。

#### 【0011】

本発明の耐放射線性粘着製品は、粘着テープ、粘着シート、粘着ラベル、粘着包装袋等を含むものであり、支持体又は剥離シート上に前記の粘着剤組成物を塗布し、粘着剤層を形成することにより得ることができる。

本発明の耐放射線性粘着製品における粘着剤層の厚さは、通常5~200  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~100  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0012】

本発明の耐放射線性粘着製品で用いる支持体としては、特に制限はなく、例えば、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリイミド等の樹脂フィルムや、紙、合成紙、布、金属箔などが用いられる。

#### 【0013】

このような支持体の厚さは、通常5~1000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは20~500  $\mu\text{m}$ である。



また、粘着製品の支持体を設けた反対側の面には、粘着剤層を保護するため剥離シートが積層されてもよい。剥離シートとしては、例えば前述した支持体より選択されるシート材料にシリコーン樹脂等の剥離処理層が施されたものが使用される。

更に、本発明の耐放射線性粘着製品は、前述の支持体を用いない形であってもよい。この場合、粘着製品は、粘着剤層の両面が剥離シートで保護された形状で使用される。

#### 【0014】

本発明の耐放射線性粘着製品の製造に際しては、前述の粘着剤の配合物を混合攪拌した後、ナイフコーター、ロールナイフコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター等の公知の塗工装置により、前述の支持体又は剥離シート上に所望の厚さに塗工する。該配合物が溶液、懸濁液等である場合は、乾燥により溶媒等の揮発分を除去し、粘着剤層を形成する。次いで、露出した粘着剤層側に剥離シート又は支持体を積層して本発明の耐放射線性粘着製品が製造される。

#### 【0015】

J I S Z 0 2 3 7 に準拠して、電子線照射（照射量：6 0 k G y）前後の粘着力を測定した場合、耐放射線剤を配合していない従来の粘着シートでは、電子線照射前の粘着力に対し、電子線照射後では約 7 0 % と、粘着力が 3 0 % 程度低下するが、耐放射線剤を配合した本発明の粘着シートは、電子線照射前に対して 8 0 ～ 1 0 0 % の粘着力を保持する。

本発明の耐放射線性粘着製品は、例えば救急絆創膏、手術用ドレープ、また医療用具に貼付する粘着ラベルとして好適に用いられる。

#### 【0016】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を何ら制限するものではない。

##### （実施例 1）

アクリル酸 n - ブチル 6 5 重量部、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 3 2 重量部

、アクリル酸 3 重量部及び酢酸エチル 5 0 重量部の混合溶液に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0 . 2 5 重量部を加え、更に酢酸エチル 8 0 重量部を加えながら、不活性ガス雰囲気中で 6 5 °C にて 1 2 時間重合を行い、アクリル系粘着剤溶液を調製した。（固形分濃度 4 3 . 5 %）

## 【 0 0 1 7 】

得られたアクリル系粘着剤溶液に、この溶液中のアクリル系粘着剤固形分 1 0 0 重量部に対して、ヘキサメチレンジエチレン尿素（有機多価イミン化合物系架橋剤）を固形分で 0 . 2 重量部、及び水素化ロジンエステル（荒川化学工業社製、超淡色ロジンエステル K E - 3 1 1 ） 4 0 重量部を混合攪拌して、アクリル系粘着剤溶液を調製した。

## 【 0 0 1 8 】

前記アクリル系粘着剤溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ 2 5  $\mu\text{m}$ ）へ乾燥後の塗布量が 3 0  $\text{g}/\text{m}^2$  となるように塗布し、1 0 0 °C で 2 分間乾燥し、3 0  $\mu\text{m}$  厚の粘着剤層を形成した後、剥離シート（リンテック（株）製、商品名「S P - K P 8 5 G シロ」）と貼り合わせ、支持体にポリエチレンテレフタレートフィルムを有する本発明の粘着シートを得た。

## 【 0 0 1 9 】

## （実施例 2）

実施例 1 において、水素化ロジンエステルの代わりに水素化テルペン樹脂（ヤスハラケミカル社製、クリアロン K - 1 0 0 ）を 4 0 重量部添加混合した以外は実施例 1 と同様の方法によって粘着シートを得た。

## 【 0 0 2 0 】

## （実施例 3）

実施例 1 において、水素化ロジンエステルの代わりに脂肪族系石油樹脂（トーネックス社製、エスコレッツ 1 2 0 2 u ）を 4 0 重量部添加混合した以外は実施例 1 と同様の方法によって粘着シートを得た。

## 【 0 0 2 1 】

## （実施例 4）

実施例 1 において、水素化ロジンエステルの代わりに水素化石油樹脂（荒川化

学工業社製、アルコン P-100) を 40 重量部添加混合した以外は実施例 1 と同様の方法によって粘着シートを得た。

## 【0022】

(比較例 1)

水素化ロジンエステルを配合しない以外は実施例 1 と同様の方法によって粘着シートを得た。

実施例及び比較例の粘着シートについて、JIS Z0237 に準拠して、ベークライト<sup>TM</sup> (フェノール樹脂) 板を被着体として用いて、電子線照射 (照射量: 20、40、60 kGy) 前後の粘着力を測定した。結果を表 1 及び表 2 に示す。

## 【0023】

【表 1】

粘着力測定結果 (N/19mm)

線量 (kGy)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
0	9.9	7.2	6.2	5.5	7.0
20	9.7	7.2	6.0	5.2	5.9
40	9.6	7.0	6.0	5.1	5.2
60	9.0	7.0	6.0	4.8	4.9

## 【0024】

【表 2】

粘着力測定結果 (照射しない場合の粘着力を 100 としたときの照射後の各粘着力%)

線量 (kGy)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
20	97.9	100.0	96.7	94.5	84.2
40	97.9	97.2	96.7	92.7	74.2
60	90.9	97.2	96.7	87.2	70.0

## 【0025】

実施例 1 及び比較例 1 の粘着シートについて、被着体をポリプロピレン板 (P)、ガラス板、ステンレス板 (SUS) に代え、JIS Z0237 に準拠し

て、電子線照射（照射量：60kGy）前後の粘着力を測定した。結果を表3及び表4に示す。

【0026】

【表3】

粘着力測定結果 (N/19mm)

	線量 (kGy)	P P	ガラス	S U S
比較例 1	0kGy	4.9	7.5	8.3
	60kGy	3.6	5.2	6.1
実施例 1	0kGy	9.6	12.8	13.2
	60kGy	9.5	12.2	12.9

【0027】

【表4】

粘着力測定結果（照射しない場合の粘着力を100としたときの照射後の各粘着力%）

	線量 (kGy)	P P	ガラス	S U S
比較例 1	0kGy	100	100	100
	60kGy	73.5	69.3	73.5
実施例 1	0kGy	100	100	100
	60kGy	99.0	95.3	97.7

【0028】

表から明らかなように、耐放射線剤を配合していない比較例1の粘着シートでは、電子線照射した場合、大幅な粘着力の低下がみられたのに対し、耐放射線剤を配合した実施例の粘着シートでは、ほとんど粘着力の低下はみられなかった。

【0029】

【発明の効果】

本発明によれば、放射線（ $\gamma$ 線、電子線）滅菌工程の前後で粘着力の低下が少ないアクリル系粘着剤及びこれを用いた粘着製品を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放射線照射による粘着力の低下が少ないアクリル系粘着剤及びこれを用いた粘着製品の提供。

【解決手段】 耐放射線剤を配合してなる耐放射線性アクリル系粘着剤、及び該耐放射線性アクリル系粘着剤を用いた耐放射線性粘着製品。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000102980]

1. 変更年月日	1990年 8月13日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都板橋区本町23番23号
氏 名	リンテック株式会社